

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第 3 2 3 2 7 7 8 号

(P 3 2 3 2 7 7 8)

(45) 発行日 平成13年11月26日 (2001. 11. 26)

(24) 登録日 平成13年9月21日 (2001. 9. 21)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

C 2 3 C 30/00

C 2 3 C 30/00

C

C 2 2 C 1/05

C 2 2 C 1/05

H

29/08

29/08

C 2 3 C 16/30

C 2 3 C 16/30

28/04

28/04

請求項の数 6

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-125822

(22) 出願日 平成5年5月27日 (1993. 5. 27)

(65) 公開番号 特開平6-330352

(43) 公開日 平成6年11月29日 (1994. 11. 29)

審査請求日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(73) 特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 森口 秀樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 北川 信行

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 野村 俊雄

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100071799

弁理士 内田 明 (外2名)

審査官 鈴木 正紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆超硬合金部材及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超硬合金部材の表面に、周期率表の I V a 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、酸窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物、酸化物及びこれらの固溶体若しくは化合物並びにアルミニウム酸化物のうちの 1 種の単層あるいは 2 種以上の複層からなる被覆膜が形成された被覆超硬合金部材において、総膜厚が 20 ~ 100  $\mu$ m となるように被覆膜が形成されており、かつその被覆膜中の引張り残留応力が 0. 2 GPa 以下であり、被覆層中のき裂間隔の平均値が 1.5 ~ 3.00  $\mu$ m の範囲 であり、切れ刃稜線部の被覆膜と母材との界面に存在する  $n$  相の平均厚みが 1  $\mu$ m 以下であることを特徴とする被覆超硬合金部材。

【請求項 2】 最内層の被覆膜を有機 CN 化合物を反応ガスとする CVD 法による TiCN 膜としたことを特徴

2

とする請求項 1 に記載の被覆超硬合金部材。

【請求項 3】 最内層の被覆膜をプラズマ CVD 法により形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の被覆超硬合金部材。

【請求項 4】 最内層の被覆膜を PVD 法により形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の被覆超硬合金部材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の被覆超硬合金部材を製造するに際し、被覆膜形成後、被覆超硬合金部材の表面を機械的衝撃、熱的衝撃又は超音波による衝撃により処理することを特徴とする被覆超硬合金部材の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の被覆超硬合金部材を製造するに際し、被覆膜形成後、被覆超硬合金部材の表面に粒径 10 ~ 1000  $\mu$ m の金属製、

ガラス製又はセラミック製のショットを、投射速度140～500m/secの条件で投射しショットブラストすることを特徴とする被覆超硬合金部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として切削加工に使用する被覆超硬合金部材、さらに詳しくは切削温度が上昇し易い高速、高能率の厳しい切削条件に耐える強度を有する被覆超硬合金部材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】切削工具において切削中の工具刃先温度は約800℃以上にもなることが知られている。さらに、近年はNC工作機の普及、生産コストの低減努力、労働時間短縮の流れから、単位時間当たりの生産性を高めるため、鋼を従来(200～300m/min)よりも高速(500m/min以上の超高速)、高送りの条件で切削できる切削工具の開発が自動車メーカーを中心として要求されている。そのような切削条件では、工具刃先温度は1200℃を越え、工具材質にとっては非常に過酷な切削条件となる。刃先温度が高くなれば切削工具の刃先は熱による変形及び被削材との化学反応が促進され、逃げ面摩耗及びクレータ摩耗が促進される。このような切削による損傷の改善のために化学的蒸着法

(CVD)あるいは物理蒸着法(PVD)により超硬合金の表面に各種金属の炭化物、窒化物等の硬質被覆層を皮膜した被覆超硬合金が使用されており、これにより耐摩耗性を向上させている。CVD法により被覆すると皮膜と基体である超硬合金との間に拡散を伴うため相互の密着強度は非常に強く、このため耐摩耗性は大幅に向上するが、一方耐欠損性に対しては、基体の超硬合金に比し刃先強度が低下し、工具が欠損し易くなるという欠点があった。この理由は切削における欠損は被覆膜の表面を起点として発生したき裂が基体である超硬合金へ伝播して発生するが、CVD法により被覆する場合、被覆温度が通常1000℃と高温であるため被覆後室温(約20℃)まで冷却すると基体の超硬合金と被覆膜との熱膨張係数の差により被覆膜には引っ張りの残留応力が働くことになり、この残留応力がき裂の伝播を助長することになるからである。このため、切削工具として実用に耐える被膜の厚さは3～10μm、好ましくは5～8μmとされている(鈴木寿著、超硬合金と焼結硬質材料、p211～212、丸善)。

【0003】この現象を定量的に説明すると、通常CVD法により被覆膜を数μmから10μm程度被覆した場合、被覆後室温まで冷却すると被覆膜の表面には基体である超硬合金の熱膨張係数(約 $5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )が被覆膜の熱膨張係数(例えばTiCでは約 $7.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では $7.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )より小さいため、この差により被覆膜に引っ張りの応力が発生

し、この応力が被覆層の破断強度を越えるために被覆層には被膜厚みが2～15μm程度の場合、平均間隔が100～400μmのき裂が発生し一部応力は開放されている。しかし通常CVD法により被覆したTiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiCN、TiN、TiBN等の被覆膜には、なお0.5～1.0GPa程度の弾性歪が残留しており、これにより切削時のき裂の伝播が助長され工具の刃先強度が低下しているのである。これに対して、CVD法により被覆した場合の工具の刃先強度の低下を防ぐために、これまで被覆後、工具の刃先部分の被覆層の膜厚のみ平坦部より薄くする方法や、被覆後ショットピーニング等により被覆層に残留する応力を開放する方法(特開平2-254144号公報)などが試みられてきた。これらの処理により工具の刃先強度はやや向上したが、これらの方法では20μm以上の厚膜被覆の工具を実用化することは耐欠損性の観点から不可能である(特開平3-153875号公報)と考えられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術における問題点を解決し、厚さ20μm以上の厚膜硬質被覆層を有しながら、従来のCVD法により被覆した被覆膜や従来の被覆後の処理を施した被覆膜に比べ耐欠損性、耐摩耗性に優れ高速かつ高能率の切削工具や耐摩耗性の部品等に有用な被覆超硬合金部材及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、超硬合金部材の表面に、周期率表のIVa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、酸窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物、酸化物及びこれらの固溶体若しくは化合物並びにアルミニウム酸化物のうちの1種の単層あるいは2種以上の複層からなる被覆膜が形成された被覆超硬合金部材において、総膜厚が20～100μmとなるように被覆膜が形成され、その被覆膜中の引っ張り残留応力が0.2GPa以下であることを特徴とする被覆超硬合金部材である。この被覆超硬合金部材の好ましい態様として、切れ刃稜線部の被覆膜と母材との界面に存在するη相の平均厚みが1μm以下であるかη相が存在しないもの、被覆層中のき裂間隔の平均値が15～300μmの範囲であるもの、あるいはこの二つの特徴を兼ね備えた被覆超硬合金部材がある。

【0006】本発明の被覆超硬合金部材は好ましくは、最内層の被覆膜を、有機CN化合物を反応ガスとするCVD法(MT-CVD)によるTiCN膜で形成するか、プラズマCVD法(P-CVD)により形成するか、あるいはPVD法により形成したのち、通常のCVD法(HT-CVD)によって20～100μmの厚みとなるまで被覆を形成させる方法で製造することができる。さらに被覆膜形成後、被覆超硬合金部材の表面を機械的衝撃、熱的衝撃又は超音波による衝撃により処理す

ることによって、被覆膜中に残存する応力を減少させることによって耐欠損性を高めることができる。

【0007】本発明の被覆超硬合金部材の母材となる超硬合金は、周期律表のⅠⅤa、Ⅴa、Ⅵa族に属する金属の炭化物を鉄族金属で焼結結合した合金である。また、 $\eta$ 相とは三元系複炭化物 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ や $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ を含む相のことで非常に脆弱な相である。

【0008】

【作用】本発明者らが耐欠損性、耐摩耗性に優れた被覆超硬合金部材の開発について種々の研究を行い、本発明の完成に至った経緯は次のとおりである。従来HT-CVD法により形成された被覆膜中の引張残留応力を開放する方法として、ショットピーニングによる方法（特開平2-254144号公報）が知られている。しかしながら、被覆膜及び母材を破損させない条件でショットピーニングを行った被覆超硬合金を用いて、切削試験を行ったところ被覆膜の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上の被覆超硬合金では耐欠損性が不十分で実用に耐えなかった。その合金部材の被覆膜中の引張残留応力を測定したところ、 $0.2\text{GPa}$ 以上あり、引張残留応力が十分開放されていないと考えられた。被覆膜中の引張残留応力を開放するのに必要なエネルギーは、膜厚が厚くなればなるほど大きくなる。これは、被覆膜中に残留している引張残留応力は超硬母材との界面で最大となるため、膜厚が厚くなるほど被覆膜自身が残留応力開放のための障害となるからである。したがって、 $20\mu\text{m}$ 以上の膜厚の被覆超硬合金部材でも、たとえば、ショットピーニング法の場合、ショット粒径、投射速度を大きくすれば超硬母材との界面に最も大きく存在する引張残留応力を開放することはある程度可能である。しかしながら、投射エネルギーを大きくすると、被覆膜や母材が破損し、工具として使用不能となることから、投射できるエネルギーには自ずから限界があった。

【0009】本発明者らは、ショットピーニングにより破損した工具を詳細に調査した結果、強力なショットピーニングによって工具に発生した欠損は、被覆膜自身の破損は少なく、すべて母材を含んだ形で破損していることを見出した。つまり、ショットピーニング条件を強くした時に発生した欠損は、被覆膜が投射エネルギーに耐えられずに破損したためではなく、母材強度が弱いために発生したと考えられた。本発明者らはこの理由を鋭意検討した結果、被覆時に超硬母材界面に生じた非常に微細な $\eta$ 相（三元系複炭化物 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ や $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ を含む相のことで非常に脆弱）がショットブラスト時に損傷を受け、切削加工時の耐欠損性低下の原因となっていることを見出した。つまり、 $20\mu\text{m}$ 以下の被覆膜では小さな投射エネルギーで引張残留応力を開放できたため、母材中に存在している $\eta$ 相がブラスト処理で傷つくことは無かったが、 $20\mu\text{m}$ 以上の厚膜では大きなエネルギーが必要となったためブラスト処理時に $\eta$ 相を傷つ

け、耐欠損性が低下したり、ひどい場合には $\eta$ 相がブラスト処理に耐えられずに破壊し、被覆膜が剥離したりしていたのである。

【0010】従って母材である超硬合金に $\eta$ 相を発生させずに厚膜被覆を行うことにより、母材を損傷させずに被覆膜中の引張残留応力を開放し、耐欠損性及び耐摩耗性に優れた被覆超硬合金部材を製造できると考えた。炭化タングステン（WC）を主成分とした超硬合金にセラミックを被覆した工具において、超硬母材中に遊離炭素を析出させ、膜直下の $\eta$ 相を少なくする技術が提案されているが（特公昭59-7349号公報）、最も $\eta$ 相の発生しやすい切れ刃稜線部に注目した技術ではなく、母材に遊離炭素を析出させることを必須としているため、工具としての全体の強度が低くなるといった問題があった。そこで、 $\eta$ 相を発生させずに被覆できる方法として、約 $1000^\circ\text{C}$ 前後で被覆を行う通常のHT-CVD法よりも低温で被覆できる有機CN化合物を反応ガスとするMT-CVD法を選び、最下層としてTiCNを $10\mu\text{m}$ 被覆したのち、通常のHT-CVD法で $\text{Al}_2\text{O}_3$ を $40\mu\text{m}$ 被覆した工具を作製し、 $\eta$ 層の有無のチェックと耐欠損性、耐摩耗性のテストを行った。その結果、超硬母材と膜の界面には $\eta$ 相は発生しておらず、厚膜被覆品で期待どおり、耐欠損性、耐摩耗性ともに優れた被覆超硬合金部材を得ることができた。さらに $\eta$ 相を発生させない被覆方法としてP-CVD法、PVD法も有効であり、単独又は従来のHT-CVDと組み合わせることで、耐欠損性、耐摩耗性に優れた被覆超硬合金部材を作製できることも見出した。また、MT-CVD法、P-CVD、PVD法で作製した膜はHT-CVDで作製した膜よりも硬度が高く、耐摩耗性が向上する。

【0011】本発明の被覆超硬合金部材においては、 $\eta$ 相は存在しないことが望ましいが、最も $\eta$ 相の発生しやすい切れ刃稜線部で被覆膜と母材との界面に存在する $\eta$ 相の平均厚みが $1\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であれば、切削工具等の部材として優れた特性を発揮することができる。このような $\eta$ 相の少ない被覆膜を形成させるためには、前記MT-CVD法、P-CVD法あるいはPVD法で形成させる最内層の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることが必要である。

【0012】また、本発明の被覆超硬合金部材は膜厚を厚くしても耐欠損性の低下がないので、従来品に比べ膜厚を非常に厚くでき、母材の超硬合金が切削による摩耗のため露出することがなく、従来品に比べて切削寿命を大幅に延ばすことができる。ただし、被覆膜厚は耐摩耗性の観点で $20\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。これは $20\mu\text{m}$ 未満では従来品に比べて厚膜の効果が十分ではなく、 $100\mu\text{m}$ を超えると耐欠損性の低下が著しくなるためである。また、被覆膜中の引張残留応力は $0.2\text{GPa}$ 以下であることが望ましい。これは、 $0.2\text{GPa}$ より

大きくなると耐欠損性の面で好ましくないためである。

【0013】次に、被覆膜中の引張り残留応力を開放する方法としてはショットブラスト、ショットピーニングなどの機械的衝撃を与える方法の他に熱的衝撃を与える方法、音波による衝撃を与える方法などがある。例えばショットブラストによる方法では、粒径 $10\sim1000\mu\text{m}$ の金属製、ガラス製又はセラミック製ショットを $140\sim500\text{m/sec}$ 、好ましくは $140\sim250\text{m/sec}$ の投射速度で投射するのが好適である。 $10\mu\text{m}$ 未満の粒径あるいは $140\text{m/sec}$ 未満の投射速度では十分な残留応力解放エネルギーを与えることができず、 $1000\mu\text{m}$ を超える粒径あるいは $500\text{m/sec}$ を超える投射速度では工具の刃先部をチップングさせる恐れがあるためである。さらに、被覆相中のき裂間隔の平均値は $15\sim300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。これは $15\mu\text{m}$ 未満では膜の微小剥離が発生しやすく耐摩耗性が低下し、また $300\mu\text{m}$ を超えると耐欠損性の低下が著しくなるためである。なお、ここでいうき裂とは膜の表面から母材まで到達しているき裂を指す。

#### 【0014】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(試料の調製) 次のI、II及びIIIの3種類の超硬合金母材(Ta: 3.1wt%、Nb: 1.5wt%、Ti: 2.4wt%、Co: 5.3wt%、残部WCの組成を有しトータルカーボン量のそれぞれ異なるもの)を使用し、下記に示すコーティング方法により被覆膜を形成して、表1に示す13種類の被覆超硬合金部材を作製した。

超硬合金母材

I:  $\eta$ 相域合金、トータルカーボン量6.15wt%

II: 健全相域合金、トータルカーボン量6.23wt

%

III: 遊離炭素出現合金、トータルカーボン量6.42wt%

#### 【0015】コーティング方法

(1) 有機CN化合物を用いる方法(MT-CVD法、原料として $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 使用、被覆温度 $900^\circ\text{C}$ )

(2) プラズマCVD法(P-CVD法、原料として $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ を用い、高周波出力 $300\sim350\text{W}$ でプラズマ化、被覆温度 $900^\circ\text{C}$ )

(3) 通常のCVD法(HT-CVD法、 $1000^\circ\text{C}$ )

(4) PVDによる方法(PVD法、 $500^\circ\text{C}$ )

【0016】(実施例1) 前記のようにして作製したI 3種の試料について、平均粒径 $300\mu\text{m}$ の鋼球を投射速度 $150\text{m/sec}$ の条件でショットブラスト処理して引張残留応力の解放処理を行ない、最内層の膜が有する残留応力値をCu-K $\alpha$ 、Fe-K $\alpha$ 、Cr-K $\alpha$ 、V-K $\alpha$ などの特性X線を用いて、 $\text{Sin}^2\phi$ 法

(並傾法)により測定した。さらに、任意の断面における被覆後の切れ刃稜線部での膜と超硬母材との界面の組織観察を光学顕微鏡を用いて倍率1500倍で行い $\eta$ 相の厚みを測定した(赤血塩を用いたエッチング、 $\eta$ 相は黒く腐食される)。また、被覆層中のき裂の平均間隔は、膜の断面を埋め込み後エッチングを行い、倍率500倍の光学顕微鏡で観察し、き裂20本の平均間隔より求めた。これらの測定結果を表1に示す。表1から最内層膜をMT-CVD法、P-CVD法、PVD法で作製した試料は、膜と母材との界面での $\eta$ 相厚みがHT-CVD法によるものよりも薄いことがわかる。

#### 【0017】

【表1】

試料 No.	母材の 種類	最内層膜			外層膜			総膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	引張り 残留応力 ( $\text{GPa}$ )	$\eta$ 相 厚み ( $\mu\text{m}$ )	亀裂 間隔の 平均値 ( $\mu\text{m}$ )
		被覆 方法	材質	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	被覆プロセス	材質 内/外	膜厚 内/外 ( $\mu\text{m}$ )				
1	I	MT-CVD	TiCN	20	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	22/3	45	0.05	0.8	40
2	I	PVD	TiCN	5	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/50	60	0.08	0.0	100
3	"	P-CVD	TiC	10	HT-CVD	$\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1/84	80	0.25	0.0	200
4	"	HT-CVD	TiC	5	HT-CVD	$\text{TiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	1/17/2	25	0.45	3.5	90
5	"	P-CVD	TiC	3	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	5/5/2	15	0.03	0.0	6
6	I	HT-CVD	TiCN	3	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/72	70	0.32	1.3	150
7	"	MT-CVD	TiCN	10	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	8/2	20	0.05	0.0	15
8	"	PVD	TiN	6	PVD/HT-CVD	$\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4/20	30	0.02	0.0	10
9	"	P-CVD	TiC	7	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3$	73	95	0.20	0.0	400
10	"	MT-CVD	TiCN	5	HT-CVD	$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	8/20/2	35	0.08	0.3	20
11	"	MT-CVD	TiCN	10	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20/80	110	0.10	0.2	500
12	"	HT-CVD	TiC	5	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	4/1	10	0.02	1.8	10
13	I	MT-CVD	TiCN	8	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	30/2	40	0.04	4.3	90

【0018】（実施例2）実施例1で使用したのと同じ試料のチップを用いて、下記の条件で切削時の耐欠損性テスト及び耐摩耗性テストを行った（切削工具型番：SN MG433EMU）。これらのテスト結果を表2に示す。

耐欠損性テスト

切削速度 100m/min

被削材 SCM435 4溝材（図1に示す形状のもの）

送り 0.1~0.3mm/rev

切込み 2.0mm

切削時間 30sec 8回繰り返し

耐摩耗性テスト

切削速度 500m/min

被削材 SCM415

送り 1.0mm/rev

切込み 2.0mm

切削時間 5min

表2の結果から、膜厚及び引張り残留応力を好ましい範囲に調製した試料（試料No. 1、2、7~10）はその他の試料（試料No. 3~6、11~13）に比較して高速切削時の耐摩耗性、耐欠損性がともに優れていることが分かる。

【0019】

【表2】

試料 No.	耐欠損性テスト結果 欠損率：(%)	耐摩耗性テスト結果 逃げ面平均摩耗量 (mm)
1	23	0.22
2	8	0.19
3	84	0.18
4	100	0.27
5	5	4分15秒でクレーター摩耗大、NG
6	100	0.20
7	4	0.19
8	5	0.25
9	33	0.16
10	16	0.23
11	73	0.18
12	13	2分48秒でクレーター摩耗大、NG
13	92	0.38

## 【0020】

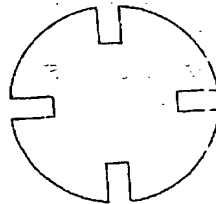
【発明の効果】本発明は従来の厚膜被覆超合金部材における欠点である耐欠損性を改善するとともに、耐摩耗性に優れた被覆超合金部材を提供するものである。本発明の被覆超合金部材は、特に切削工具として使用する場合に優れた性能を発揮し高速高能率加工が可能であ

る。また、ダイスなどの塑性加工用工具や耐摩耗部品でも優れた特性を発揮し、産業上の効果は極めて顕著なものがある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の耐欠損性試験に用いた4溝材の形状を示す概略断面図である。

【図1】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平2-254144 (JP, A)  
 特開 平5-177411 (JP, A)  
 特表 平6-501888 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C23C 28/04, 30/00  
 C23C 16/30  
 C22C 29/08

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] cemented carbide -- the front face of a member -- the carbide of the IVa group metal of a periodic table, and a nitride -- In the covered-cemented-carbide member in which the covering film which consists of one sort of monolayers of a charcoal nitride, a carbonation object, an acid nitride, a boride, a HOU nitride, oxides and these solid solutions or a compound, and the aluminum oxides or two or more sorts of double layers was formed The covering film is formed so that the total thickness may be set to 20-100 micrometers, and the tension residual stress in the covering film is 0.2 or less GPas. the covered cemented carbide characterized by going away among an enveloping layer, being the range whose average of a hiatus interval is 15-300 micrometers, and the average thickness of eta phase which exists in the interface of the covering film of the cutting-edge ridgeline section and a base material being 1 micrometer or less -- a member

[Claim 2] the covered cemented carbide according to claim 1 characterized by using the covering film of an innermost layer as the TiCN film by the CVD which makes organic CN compound reactant gas -- a member

[Claim 3] the covered cemented carbide according to claim 1 characterized by forming the covering film of an innermost layer by the plasma CVD method -- a member

[Claim 4] the covered cemented carbide according to claim 1 characterized by forming the covering film of an innermost layer by PVD -- a member

[Claim 5] a covered-cemented-carbide member according to claim 1 to 4 -- manufacturing -- facing -- after covering film formation and a covered cemented carbide -- the covered cemented carbide characterized by processing the front face of a member by the mechanical shock, the thermal shock, or the shock by the ultrasonic wave -- the manufacture method of a member

[Claim 6] a covered-cemented-carbide member according to claim 1 to 4 -- manufacturing -- facing -- after covering film formation and a covered cemented carbide -- the covered cemented carbide characterized by projecting the shot made from metal with a particle size of 10-1000 micrometers, glass, or a ceramic on condition that the projection speed 140 - 500 m/sec, and carrying out shot blasting to the front face of a member -- the manufacture method of a member

---

[Translation done.]





## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] the covered cemented carbide which has the covered-cemented-carbide member which uses this invention mainly for cutting, the high speed at which a cutting temperature tends to rise in more detail, and the intensity which bears the severe cutting conditions of high efficiency -- it is related with a member and its manufacture method

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the tool edge-of-a-blade temperature under cutting, the bird clapper is known by about 800 degrees C or more in the cutting tool. Furthermore, in order to raise the productivity per unit time in recent years from the spread of NC maneuvers machines, reduction efforts of a production cost, and the flow of shorter working hours, the automaker is demanded of development of the cutting tool which can cut steel conventionally (200 - 300 m/min) high speed (ultra high-speed of 500 or more m/min), and on condition that high delivery as a center. In such cutting conditions, tool edge-of-a-blade temperature exceeds 1200 degrees C, and serves as very severe cutting conditions for the tool quality of the material. If edge-of-a-blade temperature becomes high, a chemical reaction with deformation and \*\*ed material according [ the edge of a blade of a cutting tool ] to heat will be promoted, and a flank wear and a crater will be promoted. The covered cemented carbide which carried out the coat of the hard enveloping layers, such as carbide of various metals and a nitride, on the surface of cemented carbide by the chemical vapor deposition (CVD) or the physical vapor deposition (PVD) is used for the improvement of the injury by such cutting, and, thereby, abrasion resistance is raised. There was a fault that compare [ as opposed to / deficit-proof nature / on the other hand ] with the cemented carbide of a base although mutual adhesion intensity in order to be accompanied by diffusion between the cemented carbide which is a coat and a base when it covers with CVD is very strong and abrasion resistance improves sharply for this reason, and edge-of-a-blade intensity fell, and a tool became easy to suffer a loss. Although the deficit in cutting spreads the front face of a covering film to the cemented carbide whose crack generated as an origin is a base and this reason occurs When covering with CVD and it cools to an after [ covering ] room temperature (about 20 degrees C) since covering temperature is usually 1000 degrees C and an elevated temperature, on a covering film, the residual stress of hauling will work according to the difference of the coefficient of thermal expansion of the cemented carbide of a base, and a covering film. It is because this residual stress will promote propagation of a crack. For this reason, 3-10 micrometers of thickness of the coat which is equal to practical use as a cutting tool are preferably set to 5-8 micrometers (the Suzuki \*\*\*\*, cemented carbide and sintering hard material, p211-212, Maruzen).

[0003] When this phenomenon was explained quantitatively and about 10 micrometers of covering films are usually covered with CVD from several micrometers, Since the coefficient of thermal expansion (about  $5.5 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) of the cemented carbide which is a base is smaller than the coefficient of thermal expansion (for example, TiC about  $7.6 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> and aluminum 2O3  $7.9 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) of a covering film in the front face of a covering film when it cools to an after [ covering ] room temperature, In order that the stress of hauling may occur on a covering film according to this difference and this stress may exceed the breaking strength of an enveloping layer, when coat thickness is about 2-15 micrometers at an enveloping layer, the crack whose average interval is 100-400 micrometers occurs, and stress is opened wide in part. However, in addition, the elastic strain of about 0.5-1.0 GPas remains on covering films, such as TiC and aluminum 2O3 which were usually covered with CVD, TiCN, TiN, and TiBN, this goes away on them at the time of cutting, propagation of hiatus is promoted, and the edge-of-a-blade intensity of a tool is falling to them. On the other hand, in order to prevent the fall of the edge-of-a-blade intensity of the tool at the time of covering with CVD, the method of making only thickness of the enveloping layer of the edge-of-a-blade portion of a tool thinner than a flat part, the method (JP,2-254144,A) of opening the stress which remains to an enveloping layer with shot peening after



covering etc., etc. have so far been tried after covering. Although the edge-of-a-blade intensity of a tool improved a little by these processings, by these methods, it was thought impossible from a viewpoint of deficit-proof nature to put the tool of thick-film covering of 20 micrometers or more in practical use (JP,3-153875,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the covering film which performed processing after the covering film covered with the conventional CVD, or the conventional covering while the purpose of this invention solved the trouble in the aforementioned conventional technology and it had the thick-film hard enveloping layer with a thickness of 20 micrometers or more -- comparing -- deficit-proof nature and abrasion resistance -- excelling -- a covered cemented carbide useful on high speed and the cutting tool of high efficiency, wear-resistant parts, etc. -- it is in offering a member and its manufacture method

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention -- cemented carbide -- the front face of a member -- the carbide of the IVa group metal of a periodic table -- In the covered-cemented-carbide member in which the covering film which consists of one sort of monolayers of a nitride, a charcoal nitride, a carbonation object, an acid nitride, a boride, a HOU nitride, oxides and these solid solutions or a compound, and the aluminum oxides or two or more sorts of double layers was formed the covered cemented carbide which a covering film is formed so that the total thickness may be set to 20-100 micrometers, and is characterized by the tension residual stress in the covering film being 0.2 or less GPa -- it is a member this covered cemented carbide -- there is that in which the average thickness of eta phase which exists in the interface of the covering film of the cutting-edge ridgeline section and a base material is 1 micrometer or less as a mode with a desirable member, or eta phase does not exist, a thing which is the range whose average of the crack interval in an enveloping layer is 15-300 micrometers, or a covered-cemented-carbide member which has these two features

[0006] It can be manufactured by the method of making covering forming until it serves as thickness of 20-100 micrometers by the usual CVD (HT-CVD), after the covered-cemented-carbide member of this invention forming the covering film of an innermost layer preferably by the TiCN film by the CVD (MT-CVD) which makes organic CN compound reactant gas, forming it by the plasma CVD method (P-CVD) or forming it by PVD. further -- after covering film formation and a covered cemented carbide -- deficit-proof nature can be raised by decreasing the stress which remains in a covering film by processing the front face of a member by the mechanical shock, the thermal shock, or the shock by the ultrasonic wave

[0007] the covered cemented carbide of this invention -- the cemented carbide used as the base material of a member is an alloy which carried out sintering combination of the carbide of the metal belonging to IVa of a periodic table, Va, and a VIa group with the iron-group metal Moreover, eta phase is a phase very brittle at the thing of the phase containing ternary system double-carbide  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  or  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ .

[0008]

[Function] the covered cemented carbide this invention persons excelled [ covered cemented carbide ] in deficit-proof nature and abrasion resistance -- the circumstances where did various researches about development of a member and it resulted in completion of this invention are as follows As a method of opening the \*\*\*\* residual stress in the covering film conventionally formed of HT-CVD, the method (JP,2-254144,A) by shot peening is learned. However, when the cutting examination was performed using the covered cemented carbide which performed shot peening on the conditions which do not damage a covering film and a base material, the covered cemented carbide 20 micrometers or more of deficit-proof nature was [ the thickness of a covering film ] inadequate, and practical use was not borne. the alloy -- when the \*\*\*\* residual stress in the covering film of a member was measured, there are 0.2 or more GPa and it was thought that \*\*\*\* residual stress was not opened enough wide Energy required to open the \*\*\*\* residual stress in a covering film becomes larger, as thickness becomes thick. It is because the covering film itself serves as an obstacle for residual-stress opening so that thickness becomes thick since the \*\*\*\* residual stress to which this remains in a covering film serves as the maximum by the interface with a superhard base material. Therefore, it is possible to open the \*\*\*\* residual stress which exists in an interface with a superhard base material most greatly if shot particle size and projection speed are enlarged also by the covered-cemented-carbide member of thickness 20 micrometers or more, for example in the case of the shot-peening method to some extent. However, when projection energy was enlarged, the covering film and the base material were damaged and there was a limitation in the energy which can be projected from a bird clapper as use is impossible as a tool naturally.

[0009] As a result of this invention persons' investigating in detail the tool damaged with shot peening, the own breakage of a covering film had few deficits generated in the tool with powerful shot peening, and they found out having damaged the base material in the included form altogether. That is, it was thought that the deficit generated when shot-peening conditions were strengthened was not generated but since it damaged without the ability of a



covering film bearing projection energy, and base material intensity was weak. As a result of this invention persons' examining this reason wholeheartedly, very detailed eta phase (very brittle at the thing of the phase containing ternary system double-carbide  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  or  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) produced in the superhard base material interface at the time of covering received damage at the time of shot blasting, and it found out that it was the cause of the deficit-proof nature fall at the time of cutting. That is, since \*\*\*\* residual stress was opened with small projection energy, although eta phase which exists in a base material did not get damaged by blast processing by the covering film 20 micrometers or less. In the thick film 20 micrometers or more, since big energy was needed, eta phase was damaged at the time of blast processing, when severe, eta phase broke without the ability bearing blast processing, deficit-proof nature fell and the covering film had exfoliated.

[0010] Therefore, by performing thick-film covering to the cemented carbide which is a base material, without generating eta phase, I opened the \*\*\*\* residual stress in a covering film wide, without damaging a base material, and thought that the covered-cemented-carbide member excellent in deficit-proof nature and abrasion resistance could be manufactured. In the tool which covered the ceramic to the cemented carbide which made the tungsten carbide (WC) the principal component. Although the technology which free carbon is deposited in a superhard base material, and lessens eta phase directly under a film is proposed (JP,59-7349,B) the technology which observed the cutting-edge ridgeline section which eta phase tends to generate -- it is not -- since it made it indispensable to deposit free carbon in a base material, there was a problem that the intensity as [ whole ] a tool became low. Then, MT-CVD which makes reactant gas organic CN compound which can be covered with low temperature is chosen from the usual HT-CVD which covers before and after about 1000 degrees C as a method of covering without generating eta phase. It is aluminum  $2\text{O}_3$  at usual HT[ after covering 10 micrometers of  $\text{TiCN(s)}$  as the lowest layer ]-CVD. The tool covered 40 micrometers was produced and the check of the existence of eta layer, and deficit-proof nature and a wear-resistant test were performed. Consequently, eta phase was not generated in the interface of a superhard base material and a film, but the covered-cemented-carbide member excellent in deficit-proof nature and abrasion resistance was able to be obtained in the thick-film covering article as expected. P-CVD and PVD are also effective as the covering method of furthermore not generating eta phase, it could use combining independent or conventional HT-CVD, and it found that the covered-cemented-carbide member which is excellent in deficit-proof nature and abrasion resistance is also producible. Moreover, the film produced by MT-CVD, P-CVD, and PVD has a degree of hardness higher than the film produced by HT-CVD, and its abrasion resistance improves.

[0011] In the covered-cemented-carbide member of this invention, although not existing is desirable as for eta phase, if the average thickness of eta phase which exists in the interface of a covering film and a base material in the cutting-edge ridgeline section which eta phase tends to generate is 0.5 micrometers or less desirably, it can demonstrate 1 micrometer or less of properties which were excellent as members, such as a cutting tool. In order to make the few covering film of such an eta phase form, it is required to set to 0.5 micrometers or more thickness of the innermost layer made to form by the aforementioned MT-CVD, P-CVD, or PVD.

[0012] Moreover, since the covered-cemented-carbide member of this invention does not have the fall of deficit-proof nature even if it thickens thickness, compared with elegance, thickness can very be thickened conventionally, the cemented carbide of a base material cannot be exposed because of wear by cutting, and a cutting life can be conventionally prolonged sharply compared with elegance. However, covering thickness has desirable 20-100 micrometers in a wear-resistant viewpoint. In less than 20 micrometers, since the fall of deficit-proof nature will become remarkable if the effect of a thick film exceeds 100 micrometers compared with elegance conventionally rather than is enough, this comes out. Moreover, as for the \*\*\*\* residual stress in a covering film, it is desirable that they are 0.2 or less GPa. When this becomes larger than 0.2GPa, it is because it is not desirable in respect of deficit-proof nature.

[0013] Next, there are a method of giving a thermal shock other than the method of giving mechanical shocks, such as shot blasting and shot peening, as a method of opening the tension residual stress in a covering film, a method of giving a shock by the acoustic wave, etc. For example, it is suitable to project preferably metal with a particle size of 10-1000 micrometers, glass, or the shot made from a ceramic at the projection speed of 140 - 250 m/sec 140 to 500 m/sec by the method by shot blasting. It is because there is a possibility of carrying out the chipping of the edge-of-a-blade section of a tool at the projection speed exceeding the particle size which cannot give residual-stress release energy sufficient at the particle size of less than 10 micrometers or the projection speed of less than 140 m/sec, but exceeds 1000 micrometers, or 500 m/sec. Furthermore, it goes away among a covering phase and, as for the average of a hiatus interval, it is desirable that it is the range of 15-300 micrometers. This is because the fall of deficit-proof nature becomes remarkable, when abrasion resistance falls that it is easy to generate minute ablation of a film in less than 15 micrometers and it exceeds 300 micrometers. In addition, a crack here points out the crack which even the base material has reached from a membranous front face.



[0014]

[Example] An example explains this invention still more concretely below.

(Manufacture of a sample) Three kinds of cemented carbide base materials (that from which it has composition of Remainder WC Co:5.3wt% Ti:2.4wt% Nb:1.5wt% Ta:3.1wt%, and the amount of total carbons differs, respectively), I, II, and III, as follows were used, the covering film was formed by the coating method shown below, and 13 kinds of covered-cemented-carbide members shown in Table 1 were produced.

A cemented-carbide base-material I:eta \*\*\*\* alloy, amount [ of total carbons ] 6.15wt%II: A healthy \*\*\*\* alloy, an amount of total carbons 6.23wt%III:free carbon appearance alloy, amount of total carbons 6.42wt% [0015] The method using a coating method (1) organic CN compound (MT-CVD, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> CN use, covering temperature of 900 degrees C as a raw material)

(2) Plasma CVD method (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and TiCl<sub>4</sub> are used as P-CVD and a raw material, and they are plasma-izing and the covering temperature of 900 degrees C by the RF outputs 300-350W)

(3) The usual CVD (HT-CVD, 1000 degrees C)

(4) The method by PVD (PVD, 500 degrees C)

[0016] (Example 1) About 13 sorts of samples which are the above, and were made and produced, shot-blasting processing of the steel-casting sphere of 300 micrometers of mean particle diameters is carried out on condition that projection speed 150 m/sec, release processing of \*\*\*\* residual stress is performed, characteristic X rays, such as Cu-Kalpha, Fe-Kalpha, Cr-Kalpha, and V-Kalpha, are used for the residual-stress value which the film of an innermost layer has, and it is Sin<sup>2</sup>. It measured by the psi method (the \*\*\*\* method). Furthermore, organization observation of the interface of the film in the cutting-edge ridgeline section after covering in arbitrary cross sections and a superhard base material was performed by one 1500 times the scale factor of this using the optical microscope, and the thickness of eta phase was measured (etching using red prussiate of potash and eta phase are corroded black). Moreover, it went away among the enveloping layer, and etching after embedding was performed, the membranous cross section was observed with the optical microscope 500 times the scale factor of this, and the average interval of hiatus asked for it from the average interval of a-20 crack. These measurement results are shown in Table 1. The sample which produced the innermost layer film by MT-CVD, P-CVD, and PVD from Table 1 is understood that eta phase thickness in the interface of a film and a base material is thinner than what is depended on HT-CVD.

[0017]

[Table 1]





試料 No.	母材の 種類	最内層膜			外層膜			総膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	引張残 留応力 ( $\text{CPa}$ )	$\eta$ 相 厚み ( $\mu\text{m}$ )	亀裂 間隔の 平均値 ( $\mu\text{m}$ )
		被覆 7etx	材質	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	被覆プロセス	材質 内/外	膜厚 内/外 ( $\mu\text{m}$ )				
1	1	MT-CVD	TiCN	20	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	22/3	45	0.05	0.8	40
2	"	PVD	TiCN	5	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/50	60	0.08	0.0	100
3	"	P-CVD	TiC	10	HT-CVD	$\text{TiBN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1/84	80	0.25	0.0	200
4	"	HT-CVD	TiC	5	HT-CVD	$\text{TiCO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	1/17/2	25	0.45	3.5	90
5	"	P-CVD	TiC	3	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	5/5/2	15	0.03	0.0	6
6	1	HT-CVD	TiCN	3	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/72	70	0.32	1.3	150
7	"	MT-CVD	TiCN	10	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	8/2	20	0.05	0.0	15
8	"	PVD	TiN	6	PVD/HT-CVD	$\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4/20	30	0.02	0.0	10
9	"	P-CVD	TiC	7	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3$	73	95	0.20	0.0	400
10	"	MT-CVD	TiCN	5	HT-CVD	$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	8/20/2	35	0.08	0.3	20
11	"	MT-CVD	TiCN	10	HT-CVD	$\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20/80	110	0.10	0.2	500
12	"	HT-CVD	TiC	5	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	4/1	10	0.02	1.8	10
13	1	MT-CVD	TiCN	8	HT-CVD	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	30/2	40	0.04	4.3	30

[0018] (Example 2) The deficit-proof nature test and the wear-resistant test at the time of cutting were performed on condition that the following using the chip of the same sample as having used it in the example 1 (cutting tool part number : SNMG433 EMU). These test results are shown in Table 2.

Deficit-proof nature test cutting speed \*-ed [ 100 m/min ] material SCN435 4 slot material (thing of the configuration shown in drawing 1 )

Delivery It cuts deeply 0.1 to 0.3 mm/rev. 2.0mm cutting time 30sec(s) 8 times repeat abrasion resistance test cutting speed \*-ed [ 500 m/min ] material It sends SCN415. It cuts deeply 1.0 mm/rev. 2.0mm cutting time 5 The result of the min table 2 shows that both the samples (sample No.1, 2, 7-10) that prepared thickness and tension residual stress in the desirable range are excellent in the abrasion resistance at the time of high speed cutting, and deficit-proof nature as compared with other samples (sample No.3-6, 11-13).

[0019]

[Table 2]



試料 No.	耐欠損性テスト結果 欠損率：(%)	耐摩耗性テスト結果 逃げ面平均摩耗量 (mm)
1	23	0.22
2	8	0.19
3	84	0.18
4	100	0.27
5	5	4分15秒でクレーター摩耗大、NG
6	100	0.20
7	4	0.19
8	5	0.25
9	33	0.16
10	16	0.23
11	73	0.18
12	13	2分48秒でクレーター摩耗大、NG
13	92	0.38

[0020]

[Effect of the Invention] this invention offers the covered-cemented-carbide member excellent in abrasion resistance while improving the deficit-proof nature which is a fault in the conventional thick-film covered-cemented-carbide member. Especially the covered-cemented-carbide member of this invention demonstrates the performance which was excellent when using it as a cutting tool, and high-speed high efficiency processing is possible for it. Moreover, the property excellent also in the tools for plastic working and antifriction parts, such as a dice, is demonstrated, and a very remarkable thing has an effect on industry.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

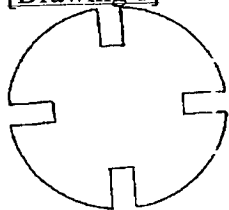
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

